

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BD

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83810229.1

22 Anmeldetag: 02.06.83

51 Int. Cl.³: **C 07 D 239/30**
C 07 D 239/42, C 07 D 405/04
C 07 D 409/04, C 07 D 403/04
C 07 D 401/04, C 07 D 403/10
C 07 D 417/04, A 01 N 25/32

30 Priorität: 08.06.82 CH 3526/82
 21.06.82 CH 3795/82
 16.11.82 CH 6665/82

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 21.12.83 Patentblatt 83/51

84 Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
 Patentabteilung Postfach
 CH-4002 Basel(CH)

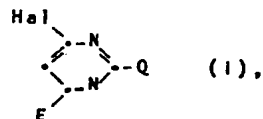
72 Erfinder: Brunner, Hans-Georg, Dr.
 Wannenstrasse 14
 CH-4415 Lausen(CH)

72 Erfinder: Burdeska, Kurt, Dr.
 Paracelsusstrasse 64
 CH-4058 Basel(CH)

72 Erfinder: Föry, Werner, Dr.
 Benkenstrasse 65
 CH-4054 Basel(CH)

54 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- und 2-Heterocyclylpyrimidine als Gegenmittel zum Schützen von Kulturpflanzen vor durch
 Herbizide verursachte phytotoxische Schäden.

57 Die 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- und 2-Heterocyclyl-pyrimidine
 der Formel I



worin

Hal ein Halogenatom und
 Q einen substituierten Phenyl- oder einen Naphthylrest
 oder einen ungesättigten oder teilweise gesättigten
 und/oder benzannelierten Heterocyclus

bedeuten,
 vermögen als Gegenmittel oder "Safener" Kulturpflan-
 zen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden zu
 schützen. Als Kulturpflanzen kommen vorzugsweise Sorg-
 hum, Getreide, Mais, Reis und Soja in Frage, als Herbizide
 Chloracetanilide oder auch andere herbizid wirksame Stoffe.

0 096 657 A2

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

5-13944/74

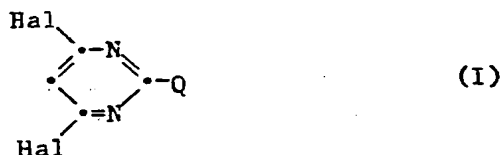
2-Phenyl-, 2-Naphthyl- und 2-Heterocyclpyrimidine als Gegenmittel zum Schützen von Kulturpflanzen vor durch Herbizide verursachte phytotoxische Schäden.

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- und 2-Heterocyclpyrimidine, welche sich als Gegenmittel zum Schützen von Kulturpflanzen vor durch Herbizide verursachte phytotoxische Schäden eignen. Dabei werden 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- und 2-Heterocyclpyrimidine gleichzeitig oder in kurzer Folge mit dem Herbizid den Kulturpflanzungen appliziert. Man kann auch ein Mittel anwenden, welches sowohl das Herbizid wie das 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclpyrimidin enthält oder man kann die Samen oder das Saatgut der Kulturpflanze mit dem 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclpyrimidin vorbehandeln (beizen) und nachher die gesäte oder aufgelaufene Kultur mit dem Herbizid applizieren. Die Erfindung betrifft auch Mittel, welche die 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclpyrimidine enthalten sowie ihre Verwendung.

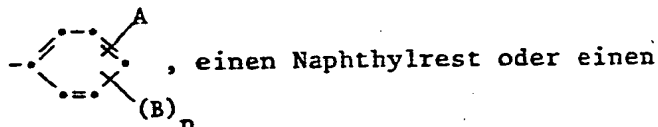
Es ist bekannt, dass Herbizide aus den verschiedensten Stoffklassen, wie Triazine, Harnstoffderivate, Carbamate, Thiolcarbamate, Halogenacetanilide, Halogenphenoxyessigsäure usw. bei der Anwendung in wirksamer Dosis gelegentlich neben den zu bekämpfenden Unkräutern auch die Kulturpflanzen in gewissem Masse schädigen. Ueberdosen werden oft ungewollt und zufälligerweise appliziert, wenn sich Randzonen beim streifenweisen Spritzen überdecken, sei es durch Windeinwirkung oder durch falsches Einschätzen der Breitenwirkung des Spritzgerätes. Es können klimatische Verhältnisse oder eine Bodenbeschaffenheit vorliegen, so dass die für normale Bedingungen empfohlene Herbizidmenge als Ueberdosis wirkt. Die Qualität des Saatgutes kann bei der Herbizidverträglichkeit auch eine Rolle spielen. Um diesem Problem zu be-

gegenen, sind schon verschiedene Stoffe vorgeschlagen worden, welche befähigt sind, die schädigende Wirkung des Herbizids auf die Kulturpflanze spezifisch zu antagonisieren, d.h. die Kulturpflanze zu schützen, ohne dabei die Herbizidwirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter merklich zu beeinflussen. Dabei hat es sich gezeigt, dass die vorgeschlagenen Gegenmittel sowohl bezüglich der Kulturpflanzen als auch bezüglich des Herbizids und gegebenenfalls auch in Abhängigkeit von der Applikationsart oft sehr artspezifisch wirken, d.h. ein bestimmtes Gegenmittel eignet sich oft nur für eine bestimmte Kulturpflanze und einige wenige herbizide Stoffklassen.

Die 2-Phenyl-, 2-Naphtyl und 2-Heterocyclyl-pyrimidine entsprechen der Formel I



worin Hal ein Halogenatom,
Q einen Phenylrest



ungesättigten oder teilweise gesättigten oder auch benzannellierten Heterocyclus bedeutet.

Im Besonderen bedeutet Q einen durch A und $(B)_n$ substituierten Phenylrest, einen 1- oder 2-Naphtylrest oder einen ungesättigten oder teilweise gesättigten oder auch benzannellierten Heterocyclus, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyan, eine Gruppe XR_3 , COR_3 , $COOR_3$, $CONR_3R_4$, NR_3R_4 , SO_3H oder $SO_2NR_3R_4$ substituiert ist; oder durch eine C_1-C_6 -Alkylgruppe, die ihrerseits unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Cyan oder eine Gruppe XR_3 oder NR_3R_4 substituiert ist; oder durch eine C_2-C_6 -Alkenylgruppe, die ihrerseits unsubstituiert oder durch Halogen, Cyan oder eine Gruppe XR_3 substituiert ist; oder durch eine C_2-C_6 -Alkynylgruppe substituiert sind. In diesen Gruppen bedeuten

- A einen Rest R_1 , XR_1 , COR_1 , $XCOR_1$, ein durch R_1 oder XR_1 substituier-
tes C_1-C_6 -Alkyl, ein durch Cyan, R_1 , XR_1 , COR_1 oder COR_2 substituier-
tes C_2-C_6 Alkenyl oder ein durch R_1 oder XR_1 substituiertes
 C_2-C_6 Alkinyl, einen Rest $-OCONR_8R_9$, $-OSO_2R_9$ oder $-NR_3-SO_2R_9$,
- X Sauerstoff, Schwefel, die Gruppe $-SO-$ oder $-SO_2-$,
- R_1 einen Phenylrest oder einen ungesättigten heterocyclischen
Rest, der unsubstituiert oder durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl,
 C_1-C_4 -Haloalkyl, Nitro, Cyan oder X C_1-C_4 -Alkyl substituiert
ist,
- R_2 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert durch
Hydroxyl, C_1-C_6 -Alkoxy, $-COR_2$, $-NR_3R_4$; C_2-C_6 -Alkenyl oder
 C_2-C_6 -Alkinyl;
- R_3 und R_4 je einzeln Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, unsubstituiert oder
substituiert durch Hydroxyl, C_1-C_6 -Alkoxy, $-COR_2$, $-NR_3R_4$;
 C_2-C_6 Alkenyl oder C_2-C_6 -Alkinyl,
- R_3 und R_4 zusammen bilden eine 4 bis 6-gliedrige Alkylenkette, die
durch Sauerstoff, Schwefel, die Imino- oder eine C_1-C_4 -Alkyl-
iminogruppe unterbrochen sein kann,
- A ferner einen Rest $SO_2NR_3R_4$, $-N=CR_1R_5$ oder $-N=C-NR_3R_4$, worin
 R_6
- R_5 Wasserstoff, C_1-C_6 Alkyl unsubstituiert oder substituiert
durch X C_1-C_6 Alkyl,
- R_6 Wasserstoff oder C_1-C_6 -Alkyl
einen über Stickstoff gebundenen Pyrryl-, Piperazoly-, Imida-
zoly- oder Triazolylrest, der unsubstituiert oder durch C_1-C_4 -
Alkyl oder Halogen substituiert ist,
- einen Rest $-NR_3R_7$, worin
- R_7 eine Gruppe R_1 , COR_1 , $XCOR_1$, C_1-C_6 -Alkyl oder C_3-C_6 -Cycloalkyl,
welche durch Halogen, Hydroxyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkylthio,
 $-NR_3R_4$ oder R_1 substituiert sind oder

- R_3 und R_7 zusammen bilden auch eine 4-6 gliedrige Alkylenkette, die durch Sauerstoff, Schwefel, die Imino- oder eine C_1-C_4 Alkyliminogruppe unterbrochen sein kann,
- R_8 Wasserstoff, C_1-C_6 Alkyl, C_3-C_6 Alkenyl, C_3-C_6 Alkynyl, C_1-C_6 Alkoxy, C_3-C_6 Alkenyloxy oder C_3-C_6 Alkinyloxy,
- R_9 dasselbe wie R_1 oder C_1-C_6 Alkyl, C_1-C_6 Halogenalkyl, C_3-C_6 Alkenyl oder C_3-C_6 Alkynyl,
- B Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, eine Gruppe $-XR_2$, $-NR_3R_4$, C_1-C_6 Alkyl oder C_3-C_6 Cycloalkyl, unsubstituiert oder substituiert durch Halogen, $-XR_2$; C_2-C_6 Alkenyl oder C_2-C_6 Alkynyl, oder
- A und B zusammen bilden eine 3-4 gliedrige Kette, deren Glieder durch Sauerstoff, Schwefel, eine Gruppe $-CH_2-$, $-CH=$, $-CHC_1-C_4$ Alkyl-, $-CC_1-C_4$ Alkyl-, $-C(C_1-C_4$ Alkyl) $_2$ -, $-NH$ -, $-N(C_1-C_4)$ Alkyl-, oder $-CO-$ gebildet werden, wobei zwei Sauerstoff und/oder Schwefelatome nicht benachbarte Ringglieder sein können,
- n Null oder die Zahl 1 und Hal Halogen bedeuten.

Der Ausdruck Alkyl allein oder als Teil eines Substituenten umfasst verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen, welche die angegebene Anzahl Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele sind Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, sowie die höheren Homologen Amyl, Isoamyl, Hexyl, Heptyl, Octyl samt ihren Isomeren. Entsprechend können die Alkenyl- und Alkynylgruppen geradkettig oder verzweigt sein. Cycloalkylgruppen sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Die Alkenyl- und Alkynylreste können verzweigt oder unverzweigt sein und eine oder mehrere zwei- oder dreifach-Bindungen aufweisen.

Ungesättigte oder teilweise gesättigte und/oder benzannelierte 5-6 gliedrige Heterocyclen entsprechend der Definition von Q sind beispielsweise Furan, Pyran, Thiophen, Thiazol, Pyridin, Pyrrolin, Oxazol, Isoxazol, Thioxazol, Isothiazol, Thiadiazol, Oxthiazol, Pyrrol,

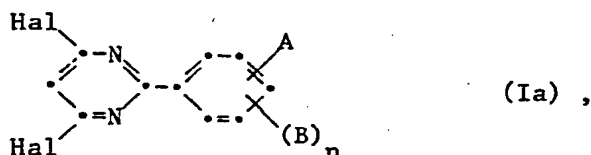
Imidazol, Pyrazol, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,3,4-Triazol, Oxdiazol, Oxazin, Furazan, Pyridin-N-oxid, Thiophen-5-oxid, Benzthiophen, Benzofuran, Isobenzofuran, Chromen, Chroman, Indol, Isoindol, Indazol, Chinolin, Isochinolin, Phthalazin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, Benzthiazol, Benzimidazol.

Diese Ringe sind mit dem Pyrimidinring über ein Kohlenstoffatom gebunden oder im Falle von N-Heterocyclen gegebenenfalls auch über ein Stickstoffatom. Sie können unsubstituiert oder wie oben angegeben substituiert sein.

Die Phenylpyrimidine der Formel I eignen sich hervorragend, Kulturpflanzen wie Kulturhirse, Reis, Mais, Getreidearten (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Soja etc. vor dem Angriff von pflanzenaggressiven Agrarchemikalien, insbesondere von Herbiziden verschiedenster Stoffklassen, wie Triazinen, Phenylharnstoffderivaten, Carbamaten, Thiolcarbamaten, Halogenacetaniliden, Halogenphenoxyessigsäureestern, substituierte Phenoxyphenoxyessigsäureestern und -propionsäureestern, substituierten Pyridinoxyphenoxy-essigsäureestern und propionsäureestern, Benzoessäurederivaten usw. zu schützen, sofern diese nicht oder nicht genügend selektiv wirken, also neben den zu bekämpfenden Unkräutern auch die Kulturpflanzen mehr oder weniger schädigen. Die Erfindung betrifft auch Mittel, welche diese Phenylpyrimidine der Formel I zusammen mit Herbiziden enthalten.

Unter den Verbindungen der Formel I haben sich diejenigen bewährt, welche folgenden Untergruppen entsprechen:

Phenylpyrimidine der Formel Ia



worin Hal, A, B und n die oben gegebene Bedeutung haben; besonders

diejenigen Verbindungen der Formel Ia, in denen

A einen Rest R_1 oder XR_1 bedeutet, während B, Hal und n, R_1 und X die oben gegebene Bedeutung haben;

A ein durch R_1 oder XR_2 substituiertes C_1-C_6 Alkyl, ein durch Cyan, R_1 , XR_1 , COR_1 oder COR_3 substituiertes C_2-C_6 Alkenyl oder ein durch R_1 oder XR_1 substituiertes C_1-C_6 Alkynyl bedeutet und B, Hal, n, R_1 und R_3 die oben gegebene Bedeutung haben;

A einen Rest NR_3R_7 bedeutet, während B, Hal, n, R_3 , R_7 und X die oben gegebene Bedeutung haben;

A und B zusammen eine 3-4-gliedrige Kette bilden, deren Glieder durch Sauerstoff, Schwefel, $-CH_2-$, $-CH=$, $-CH(C_1-C_4 \text{ Alkyl})-$, $-C(C_1-C_4 \text{ Alkyl})=$, $-C(C_1-C_4 \text{ Alkyl})_2-$ oder $-CO-$ gebildet werden, wobei nicht zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome benachbarte Ringglieder sind, n die Zahl 1 und Hal ein Halogenatom bedeutet;

A einen über Sauerstoff gebundenen Pyrrolyl-, Pyrazolyl-, Piperazolyl-, Imidazolyl- oder Triazolylrest bedeutet, der unsubstituiert oder durch C_1-C_4 Alkyl oder Halogen substituiert ist, während B, Hal und n die oben gegebene Bedeutung haben.

Gute Wirkung zeigten die 2-Naphthylpyrimidine der Formel I, in denen Hal Halogenatome, speziell Chlor- oder Bromatome, bedeuten.

Ebenfalls guter Schutz wird mit den Verbindungen der Formel I erzielt, in denen Q einen 5-6-gliedrigen, ungesättigten oder teilweise gesättigten und/oder benzannelierten Heterocyclus bildet, der unsubstituiert oder wie oben angegeben substituiert ist.

Die beste Schutzwirkung zeigten diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen Q einen unsubstituierten oder substituierten Naphthyl-, Furyl-, Thienyl- oder Pyridylrest verkörpert ist, insbesondere auch die Verbindungen:

- 4,6-Dichlor-2-(2'-furyl)-pyrimidin,
- 4,6-Dichlor-2-(2'-thienyl)-pyrimidin,
- 4,6-Dichlor-2-(3'-thienyl)-pyrimidin,
- 4,6-Dichlor-2-(1'-naphthyl)-pyrimidin,

4,6-Dichlor-2-(2'-pyridyl)-pyrimidin,
4,6-Dichlor-2-(3'-pyridyl)-pyrimidin,
4,6-Dichlor-2-(4'-pyridyl)-pyrimidin,
4,6-Dichlor-2-(5'-brompyrid-3'-yl)-pyrimidin
4,6-Dichlor-2-(3'-pyridyl-N-oxid)-pyrimidin
4,6-Dichlor-2-(4',6'-dimethylpyrimidin-2'-yl)-pyrimidin
4,6-Dichlor-2-(3'-chinolyl)-pyrimidin
4,6-Dichlor-2-(2'-methyl-thien-5'-yl)-pyrimidin
4,5-Dichlor-2-(2'-pyrrolyl)-pyrimidin
4,6-Dichlor-2-(1'-methyl-pyrrol-2'-yl)-pyrimidin
2-(3,4-Methylendioxyphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(4-Benzylideniminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(4-N-Benzylaminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(4-Dihydroxyäthylaminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-[4-(2-Cyano-2'-carboxyläthenyl)-phenyl]-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(4-Styrylphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(4-N-Methoxy-N-methylcarbamoyl-phenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(4-N-Phenylcarbamoyloxy-phenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(3-N-Methylcarbamoyloxy-phenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(3-Dimethylaminomethylenimino-phenyl)-4,6-dichlorpyrimidin
2-(4-N-Methoxy-N-methylcarbamoyloxyphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin
2-(4-Phenyläthinyphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-p-Diphenyl-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(4-Pyrimidin-2-ylphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-p-Diphenyläther-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(4-p-Chlorphenoxyphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-[4-(1,1-Dimethylaminomethylidenimino)-phenyl]-4,6-dichlor-
pyrimidin,
2-[3-(1,1-Dimethylaminomethylidenimino)-phenyl]-4,6-dichlor-
pyrimidin,
2-(4-Pyrrolylphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(3-Pyrrolylphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-Indan-4-yl-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(4-Hydroxypropylaminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(4-Dihydroxypropylaminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin,
2-(4-Phenoxy-n-propoxyphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin.

Als Gegenmittel oder Antidote sind schon verschiedene Stoffe vorgeschlagen worden, welche befähigt sind, die schädigende Wirkung eines Herbizides auf die Kulturpflanze spezifisch zu antagonisieren, d.h. die Kulturpflanze zu schützen, ohne dabei die Herbizidwirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter merklich zu beeinflussen. Dabei kann ein solches Gegenmittel, auch Safener genannt, je nach seinen Eigenschaften, zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) oder vor der Saat in die Saatsfurchen oder als Tankmischung zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen verwendet werden.

So beschreibt die GB-PS 1'277'557 die Behandlung von Samen bzw. Sprösslingen von Weizen und Hirse mit gewissen Oxamsäureestern und Amiden vor dem Angriff durch N-Methoxymethyl-2',6'-diäthyl-chlor-acetanilid (Alachlor). In andere Literaturstellen (DE-OS 1'952'910, DE-OS 2'245'471, FR-PS 2'021'611) werden Gegenmittel zur Behandlung von Getreide, Mais- und Reis-Samen zum Schutz gegen den Angriff herbizider Thiolcarbamate vorgeschlagen. In der DE-PS 1'576'676 und der US-PS 3'131'509 werden Hydroxy-amino-acetanilide und Hydantoine für den Schutz von Getreidesamen gegen/ber Carbamaten wie IPC, CIPC etc. vorgeschlagen. In der weiteren Entwicklung haben sich alle diese Präparate jedoch als ungenügend erwiesen.

Ueberraschenderweise besitzen Phenylpyrimidine der Formel I die Eigenschaft, Kulturpflanzen vor dem Angriff pflanzenaggressiver Agrarchemikalien zu schützen, insbesondere vor Herbiziden der verschiedensten Stoffklassen, wie beispielsweise Chloracetanilide, Chloracetamide, Carbamate und Thiocarbamate, Diphenyläther und Nitrodiphenyläther, Benzoesäurederivate, Triazine und Triazinone, Phenylharnstoffe, Nitroaniline, Oxidazolone, Pyridyloxyphenoxyderivate, Phosphate und Pyrazole, sofern diese nicht oder ungenügend kulturenroliant sind.

Vorzugsweise werden die Kulturpflanzen vor den Herbiziden der Klassen Chloracetanilide, Chloracetamide, Thiocarbamate, Phosphate durch die erfindungsgemässen Phenylpyrimidine geschützt.

Ein solches Gegenmittel oder Antidote der Formel I kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Erdboden gegeben werden oder aber für sich allein oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanze oder des Saatgutes mit dem Antidote kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation der phytotoxischen Chemikalie erfolgen. Sie kann jedoch auch gleichzeitig durchgeführt werden (Tankmischung). Vorauflauf-Behandlung schliesst sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat (ppi = "pre plant incorporation") als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein.

Die Aufwandmengen des Antidotes im Verhältnis zum Herbizid richten sich weitgehend nach der Anwendungsart. Sofern eine Feldbehandlung vorgenommen wird, entweder als Tankmischung oder bei getrennter Applikation von Herbizid und Gegenmittel, verhalten sich die Mengen von Gegenmittel zu Herbizid in der Regel wie 1:100 bis 10:1, bevorzugt wird jedoch der Bereich 1:5 bis 8:1, besonders 1:1.

Bei Samenbeizung und ähnlich gezielten Schutzmassnahmen werden jedoch weit geringere Mengen Gegenmittel im Vergleich mit den z.B. später pro Hektar Anbaufläche verwendeten Herbizidmengen benötigt. Bei der Samenbeizung werden üblicherweise pro kg Samen 0,1-10 g Gegenmittel benötigt, die bevorzugte Menge liegt zwischen 1 und 2 Gramm. Falls das Gegenmittel kurz vor der Aussaat durch Samenquellen appliziert werden soll, werden z.B. Gegenmittel-Lösungen, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1-10 000 ppm enthalten, bevorzugt 100-1000 ppm, verwendet.

In der Regel folgen sich protektive Massnahmen wie Samenbeizung mit einem Gegenmittel der Formel I und mögliche spätere Feldbehandlung

mit Agrarchemikalien in zeitlich grösserem Abstand. Vorbehandeltes Saat- und Pflanzengut kann später in Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwirtschaft mit unterschiedlichen Chemikalien in Berührung kommen. Die Erfindung bezieht sich daher auch auf kulturpflanzenprotektive Mittel, die als Wirkstoff ein Gegenmittel der Formel I zusammen mit üblichen Trägerstoffen enthalten. Solche Mittel können gegebenenfalls zusätzlich mit jenen Agrarchemikalien gemischt sein, vor deren Einfluss die Kulturpflanze geschützt werden soll, z.B. mit einem Herbizid.

Als Kulturpflanzen gelten im Rahmen vorliegender Erfindung alle Pflanzen, die in irgendeiner Form Ertragsstoffe produzieren (Samen, Wurzeln, Stengel, Knollen, Blätter, Blüten, Inhaltsstoffe wie Öle, Zucker, Stärke, Eiweiss etc.) und zu diesem Zweck angebaut und gehegt werden. Zu diesen Pflanzen gehören beispielsweise sämtliche Getreidearten, Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, daneben vor allem Reis, Kulturhirse, Mais, aber auch Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Soja, Bohnen, Erbsen.

Das Gegenmittel soll überall dort eingesetzt werden, wo eine Kulturpflanze vor der Phytotoxizität einer Chemikalie geschützt werden soll.

Als Herbizide, vor deren Wirkung es die Kulturpflanzen zu schützen gilt, seien beispielsweise folgende genannt:

Chloracetanilide: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid ("Pretilachlor"), 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)-acet-o-toluidid ("Metolachlor"), 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(butoxymethyl)acetanilid ("Butachlor"), 2-Chlor-6'-äthyl-N-(äthoxymethyl)acet-o-toluidid ("Acetochlor"), 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-propoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid, 2-Chlor-2',6'-dimethyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)acetanilid, 2-Chlor-2',6'-dimethyl-N-(2"-methoxyäthyl)acetanilid ("Dimethachlor"), 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(pyrazol-

1-ylmethyl)-acetanilid, 2-Chlor-6'-äthyl-N-(pyrazol-1-ylmethyl)-acet-o-toluidid, 2-Chlor-6'-äthyl-N-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-ylmethyl)acet-o-toluidid, 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-butoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid ("Metazolachlor"), 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-butoxy-1"-(methyläthyl)acet-o-zoluidid, 2-Chlor-2'-trimethylsilyl-N-(butoxymethyl)acetanilid, 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)acetanilid ("Alachlor"), 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(äthoxycarbonylmethyl)acetanilid, 2-Chlor-2',6'-dimethyl-N-(2"-n-propoxyäthyl)acetanilid, 2-Chlor-2',6'-äthyl-6'-methyl-N-(2"-n-propoxyäthyl)acetanilid, 2-Chlor-2',6'-dimethyl-N-(isobutoxymethyl)acetanilid, 2-Chlor-2',6'-dimethyl-N-(isopropoxymethyl)acetanilid oder 2-Chlor-2'-6-tert.butyl-N-(butoxymethyl)acetanilid ("Terbuchlor").

Chloracetamide: N-[1-Isopropyl-2-methylpropen-1-yl-(1)]-N-(2'-methoxyäthyl)-chloracetamid, N-(2-Butoxyäthyl)-N-(2,6-dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-chloracetamid und N-Isopropyl-2-chlor-N-(3,3,5-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-chloracetamid.

Dimedone: 2-[1-(Aethoximino)-butyl]-5-(äthylthio)-propyl-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on ("Sethoxydin") und das Na-Salz von 2-[1-(N-Allyloxamino)-butyliden]-5,5-dimethyl-4-methoxycarbonyl-cyclohexan-1,3-dion ("Alloxdimedon").

Carbamate und Thiocarbamate: N(3',4'-Dichlorphenyl)-propionanilid ("Propanil"), S-4-Chlorbenzyl-diäthyl-thiocarbamat ("Thiobencarb"), S-Aethyl-N,N-hexamethylen-thiocarbamat ("Molinate"), S-Aethyl-dipropylthiocarbamat ("EPTC"), N,N-di-sec. Butyl-S-benzyl-thiocarbamat (Drepanon), S-(2,3-Dichlorallyl)-di-isopropylthiocarbamat und S(2,3,3-Tri-chlorallyl)-di-isppropylthiocarbamat ("Di- und Tri-allate"), 1-(Propylthiocarbonyl)-decahydro-chinaldin, S-4-Benzyl-diäthylthiocarbamat sowie entsprechende Sulfinylcarbamate.

Diphenyläther und Nitrodiphenyläther: 2,4-Dichlorphenyl-4'-nitrophenyl-äther ("Nitrofen"), 2-Chlor-1-(3'-äthoxy-4'-nitrophenoxy)-4-trifluormethyl-benzol ("Oxyfluorfen"), 2',4'-Dichlorphenyl-3-methoxy-4-nitrophenyl-äther ("Chlormethoxinyl"), Methyl-2-[4'-(2",4"-Dichlorphenoxy)-phenoxy]propionat ("Hoelon"), N-(2'-Methoxyäthyl)-2-[5'-(2"-chlor-4"-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-propionsäure, Butyl- α -[4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-propionat ("Fluazifop-butyl").

Benzoessäurederivate: Methyl-5-(2',4'-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat ("Bifenox"), 5-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-2-nitrobenzoessäure ("Acifluorfen"), 2,6-Dichlorbenzonitril ("Dichlobenil").

Triazine und Triazinone: 2,4-Bis(isopropylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin ("Prometryn"), 2,4-bis(äthylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin ("Simetryn"), 2-(1'.2'-Dimethylpropylamino)-4-äthylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin ("Dimethametryn"), 4-Amino-6-tert.butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on ("Metribuzin").

Phenylharnstoffe: N-(3'-Isopropylphenyl)-N',N'-dimethyl-harnstoff ("Isoproturon"), N-(3',4'-Dimethylbenzyl)-N'-4-tolyl-harnstoff ("Dimuron"), N-(3'-Chlor-4'-isopropylphenyl)-N',N'-(3-methyl-pentamethylen-1,5-yl)-harnstoff.

Nitroaniline: 2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluormethylanilin ("Trifluralin"), N-(1'-Äthylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidin ("Pendimethalin").

Oxadiazolone: 5-tert.-Butyl-3-(2',4'-dichlor-5'-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-on ("Oxdiazon").

Pyridyloxyphenoxyderivate: Propinyl-2-[4'-(3",5"-Dichlorpyridyl-2"-oxy)phenoxy]-propionat ("Chloazifop-propinyl").

Phosphate: S-2-Methylpiperidino-carbonylmethyl-0,0-dipropyl-phosphoro-dithionat ("Piperophos"), S-(N-Isopropyl-4-chloranilido)carbonylmethyl-CO-dimethyl-dithionat ("Anilophos").

Pyrazole: 1,3-Dimethyl-4-(2',4'-dichlorbenzoyl)-5-(4'-tolylsulfonyl-oxy)-pyrazol.

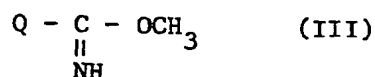
Diverses: 2-Aethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethylbenzofuran-5-yl-methansulfonat ("Ethofumesat").

Das 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclyl-pyrimidin der Formel I oder das Mittel, welches dieses Gegenmittel enthält, kann wahlweise vor oder nach der Applikation des Herbizides oder auch gleichzeitig mit diesem angewendet werden. Besonders rationell hat sich das Behandeln der Samen durch eine das Gegenmittel enthaltende Lösung (Samenbeizung) erwiesen. Dabei kann das Lösungsmittel verdunstet werden und der Samen trocken, mit einem Gegenmittel-Belag behaftet zur Anwendung kommen oder man kann den Samen in einer wässerigen, das Gegenmittel enthaltenden Lösung vorquellen und in diesem Zustand aussäen, wie es beispielsweise bei Reis üblich ist.

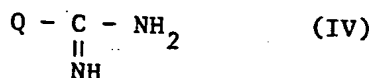
2-Phenyl-,
Die/2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclyl-pyrimidine der Formel I können hergestellt werden durch Umsetzen eines Naphthylcyanides oder heterocyclischen Cyanides der Formel II



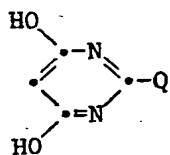
in Methanol mit Natrium-Methylat zum Methoxy-imin der Formel III



und weiter mit Ammoniak oder einem Ammoniumsalz weiter zum Amidin der Formel IV,



welches dann mit einem Malonsäuredialkylester zum 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclyl-4,6-dihydroxy-pyrimidin der Formel V kondensiert wird.



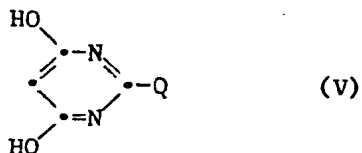
(V)

Dieses wird anschliessend mit einem Halogenierungsmittel zum 2- Phenyl-, 2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclyl-pyrimidin der Formel I umgesetzt. In den obigen Formeln hat Q die unter Formel I gegebene Bedeutung. Diese Umsetzungen gelingen zum grössten Teil bereits bei Raumtemperaturen in organischen polaren Lösungsmitteln. Wo Natriumalkoholat verwendet wird nimmt man den entsprechenden Alkanol als Lösungsmittel, ansonsten eignen sich Ketone, Aether oder aromatische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel. Die Kondensation des Amidins mit dem Malonsäureester wird vorzugsweise bei der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches durchgeführt.

Gemäss einem anderen Herstellungsverfahren kann das Cyanid der Formel II in einem aromatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel mit Natriumamid direkt zum Amidin der Formel IV umgewandelt werden. Dieses wird dann mit einem Malonsäuredialkylester kondensiert.

Gemäss einem weiteren Verfahren kann das Cyanid der Formel II mit Salzsäuregas und einem Alkohol in einem inerten Lösungsmittel ins Hydrochlorid des Methoxyimins der Formel III und durch weitere Behandlung mit methanolischem Ammoniak ins Hydrochlorid des Amidins der Formel IV umgewandelt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der 2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclylpyrimidine der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein 4,6-Dihydroxy-2-naphthyl- oder -2-heterocyclyl-pyrimidin der Formel V



worin Q die unter Formel I gegebenen Bedeutungen hat, in einem inerten organischen Lösungsmittel mit Halogen oder einem Halogen abgebenden Mittel umgesetzt und das erhaltene 4,6-Dihalogen-2-phenyl-, -2-naphthyl- oder -2-heterocycl-yl-pyrimidin der Formel I isoliert.

Diese Reaktionen werden bei Temperaturen zwischen -20°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels vorgenommen, vorzugsweise bei Raumtemperatur. Als Lösungsmittel eignen sich Alkanole, Ketone, Aether, aromatische Kohlenwasserstoffe aber auch z.B. Dimethylsulfoxyd, Dimethylformamid.

Die 2-Phenylpyrimidine der Formel I können für sich allein oder zusammen mit den zu antagonisierenden Herbiziden verwendet werden.

Dabei werden Verbindungen der Formel I in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentrationen, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise herge-

stellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C_8 bis C_{12} , wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Aether und Ester, wie Aethanol, Aethylenglykol, Aethylenglykolmonomethyl- oder äthyläther, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle wie epoxydiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen, wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen wie wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen eignen sich die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren ($C_{10}-C_{22}$), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können. Ferner sind auch die Fettsäure-methyl-aurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschließt, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate, wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Aethylenoxid-Adduktes in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoläther-derivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Aethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Aethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanol, Ricinussölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxyaddukte, Tributylphenoxypolyäthoxyäthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxypolyäthoxyäthanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Aethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chloräthyl)äthylammoniumbromid.

Die in Der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ringwood, New Jersey, 1979.
Sisely and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publishing Co., Inc. New. York, 1964.

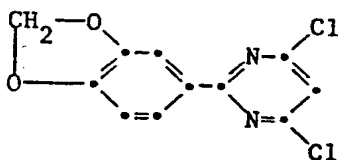
Die pestiziden Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff der Formel I, 1 bis 99% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 25%, eines Tensides.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel, sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

In den nachfolgenden Beispielen sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben, Prozente und Angaben von "Teilen" beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1: Herstellung von 2-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin



Verbindung No.256

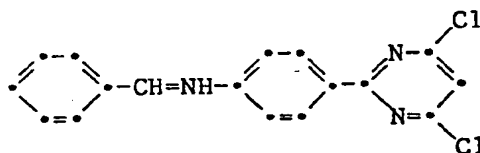
Man kocht während 3 Stunden am Rückfluss ein Gemisch von 7 g 2-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-4,6-dihydroxypyrimidin, 6 ml Phosphortrichlorid,

7,6 ml N,N-Dimethylanilin und 30 ml Toluol. Die entstandene Lösung wird schliesslich eingedampft, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen mit Bleicherde behandelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und kristallisiert. Man erhält so 6,3 g Titelprodukt vom Schmelzpunkt 148 - 150°.

Das als Ausgangsmaterial verwendete 2-(3,4-Methylendioxyphenyl)-4,6-dihydroxy-pyrimidin wird wie folgt hergestellt:

Man sättigt bei 0 - 5 °C eine Lösung von 25 g 3,4-Methylendioxybenzonitril in 10 ml Methanol und 170 ml Äthylenchlorid mit Salzsäuregas. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, dann wird die überschüssige Salzsäure mit Stickstoff ausgetrieben, zur Reaktion 50 ml 10 N Ammoniak in Methanol-Lösung gegeben und das Ganze während 2 Stunden am Rückfluss gekocht und schliesslich am Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wird in 140 ml Methanol gelöst, dann gibt man 26 ml Malonsäurediäthylester und 92 ml 30 Ziges Natriummethylat in Methanol dazu und kocht das Gemisch während 6 Stunden am Rückfluss. Das Methanol wird dann abgedampft, der Rückstand in 700 ml Wasser gelöst, filtriert und mit konzentrierter Salzsäure sauer gestellt (pH 1). Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 34,6 g 2-(3,4-Methylendioxyphenyl)-4,6-dihydroxypyrimidin, welches erst bei über 300°C schmilzt.

Beispiel 2: Herstellung von 2-(4-Benzylideniminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin

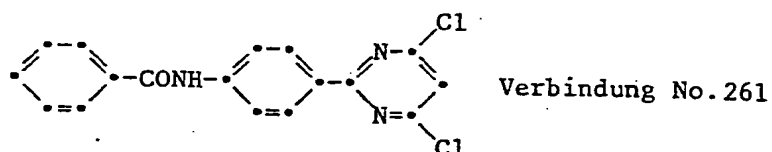


Verbindung No. 206

Eine Lösung von 12 g 2-(4-Aminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin, 6 g Benzaldehyd und 100 mg p-Toluolsulfonsäure werden in 100 ml Toluol

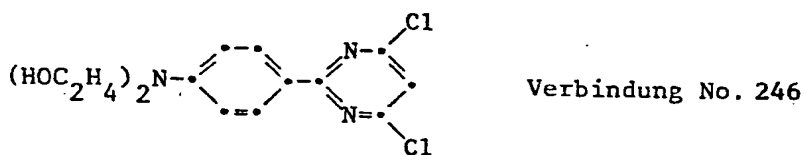
während 4 Stunden am Wasserabscheider gekocht. Die Reaktionslösung wird dann bis auf die Hälfte eingedampft, und mit 50 ml Hexan versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert aus der Lösung 10,5 g 2-(4-Benzylideniminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin, welches sich bei 190°C zersetzt.

Beispiel 3: Herstellung von 2-(4-Benzoylamidophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin



Zu einer Lösung von 6 g 2-(4-Aminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin, 3 g Triäthylamin und 200 mg 4-Dimethylaminopyridin in 100 ml Tetrahydrofuran werden unter Rühren 3,5 g Benzoylchlorid getropft und nach beendeter Zugabe über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Dann giesst man die Reaktionslösung auf Wasser, filtriert den erhaltenen Niederschlag, wäscht und trocknet ihn. Man erhält so 8,8 g 2-(4-Benzoylamidophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin, welches einen Schmelzpunkt von 198 - 200°C aufweist.

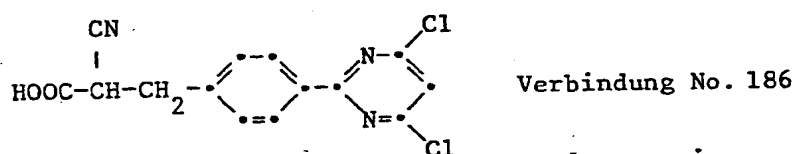
Beispiel 4: Herstellung von 2-[4-(2',2'-Dihydroxyäthylamino)-phenyl]-4,6-dichlorpyrimidin



Man gibt portionenweise unter Rühren bei 0°C in eine Lösung von 12,5 g Äthylenoxyd in 300 ml Toluol, 48 g 2-(4-Aminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin und 0,5 ml Bor-trifluorid Ätherat. Die entstandene Suspension wird weitergerührt, 30 Minuten bei 5 - 10°C,

eine Stunde bei Raumtemperatur und schliesslich noch eine Stunde bei 60°C. Dann wird das Produkt abfiltriert, mit Toluol gewaschen und getrocknet. Man erhält so 33 g Titelprodukt, das aus Tetrahydrofuran/Hexan umkristallisiert wird und bei 169 - 171°C schmilzt.

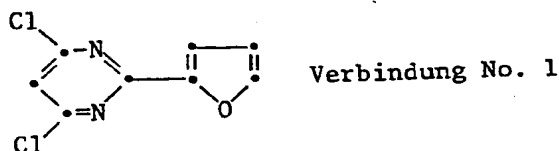
Beispiel 5: Herstellung von 2-[4-(2'-Carboxy-2'-cyanoäthyl)-phenyl]-4,6-dichlorpyrimidin



Eine Lösung von 12,5 g 2-(4-Formylphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin, 45 g Cyanessigsäure, 0,2 ml Essigsäure und 0,05 ml Pyrrolidin in 150 ml Toluol wird während einer Stunde am Wasserabscheider gekocht. Dann wird etwas Toluol abdestilliert und die Lösung abgekühlt. Dabei kristallisiert das 2-[4-(2'-Cyano-2-carboxyäthenyl)-phenyl]-4,6-dichlorpyrimidin aus. Man erhält so 15,9 g dieses Produktes, welches bei 240°C schmilzt.

Beispiel 6

Herstellung von 4,6-Dichlor-2-(2'-furyl)-pyrimidin



Man kocht während 3 Stunden unter Rückfluss ein Gemisch von 10 g 4,6-Dihydroxy-2-(2'-furyl)-pyrimidin, 10 ml N,N-Dimethylanilin und 50 ml Phosphortrichlorid. Dann wird die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeeengt und der Rückstand auf Eis/Wasser gegossen. Die wässrige Lösung wird mit Aethylacetat mehrmals extrahiert, die organischen Phasen werden gewaschen, mit Bleicherde be-

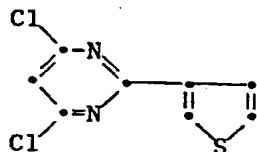
handelt, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus Aether/Hexan umkristallisiert. Man erhält so 6,5 der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 70-72°C.

Das Ausgangsmaterial 4,6-Dihydroxy-2-(2'-furyl)-pyrimidin wird wie folgt hergestellt:

Man bereitet eine Lösung von 25 g 2-Cyanofuran und 0,5 ml 30% Na-Methylat in 75 ml Methanol und rührt während 4 Stunden bei 20°C. Dazu gibt man 16 g Ammoniumchlorid und rührt bei Raumtemperatur über Nacht. Dann werden 43 g Malonsäurediäthylester und 108 ml 30% Na-Methylat in MeOH zugegeben und das ganze während 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Man kühlt ab, giesst das Reaktionsgemisch auf 500 ml Eis/Wasser und säuert mit konzentrierter Salzsäure an bis der pH 2 erreicht ist. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Man erhält so 36 g 4,6-Dihydroxy-2-(2'-furyl)-pyrimidin, welches bei über 315°C unter Zersetzung schmilzt.

Beispiel 7

Herstellung von 4,6-Dichlor-2-(3-thienyl)-pyrimidin



Verbindung No. 2

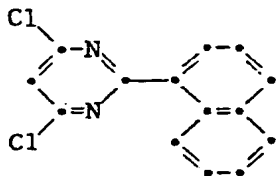
Man kocht während 2 Stunden am Rückfluss ein Gemisch von 14 g 4,6-Dihydroxy-2-(3-thienyl)-pyrimidin, 10 ml N,N-Dimethylanilin und 40 ml Phosphortrichlorid. Die Reaktionslösung wird dann am Rotationsverdampfer unter Vakuum eingedampft und auf Eis/Wasser gegossen. Die wässrige Lösung wird dann mehrmals mit Aethylacetat extrahiert, die organischen Phasen werden gewaschen, mit Bleicherde behandelt, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus Aether/Hexan umkristallisiert und man erhält 7 g kristallines Titelprodukt vom Schmelzpunkt 86-90°C.

Das als Ausgangsmaterial benützte 4,6-Dihydroxy-2-(3-thienyl)-pyrimidin wird wie folgt hergestellt:

Man rührt während 20 Stunden bei Raumtemperatur 29 g 3-Cyanothiophen in 100 ml Methanol, bis zur klaren Lösung. Dazu gibt man zuerst 3 ml 30% Na-Methylat in Methanol und nach weiteren 6 Stunden Rühren bei Raumtemperatur 15,5 g Ammoniumchlorid. Nach einer weiteren Nacht Rühren bei Raumtemperatur wird die Suspension mit 46,4 Malonsäurediäthylester und 11,5 ml 30% Na-Methylat in Methanol versetzt und während 3 1/2 Stunden am Rückfluss gekocht. Die Lösung wird eingeeengt, der Rückstand auf 500 ml Eis/Wasser gegossen und mit konz. Salzsäure bis auf pH 2 angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, und im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält so 28,5 g 4,6-Dihydroxy-2-(3'-thienyl)-pyrimidin mit einem Schmelzpunkt von über 300°C.

Beispiel 8

Herstellung von 4,6-Dichloro-2-(1-naphthyl)-pyrimidin



Verbindung No. 3

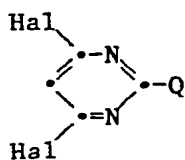
Man kocht während 2 Stunden am Rückfluss 5 g 4,6-Dihydroxy-2-(1-naphthyl)-pyrimidin, 5 ml N,N-Dimethylanilin und 20 ml Phosphortrichlorid. Die erhaltene Lösung wird dann unter Vakuum am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand auf Eis/Wasser gegossen. Die wässrige Lösung wird mit Aether extrahiert, gewaschen, getrocknet, mit Bleicherde behandelt und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Aether/Hexan umkristallisiert. Man erhält so 3,1 g kristallines Titelprodukt vom Schmelzpunkt 111-113°C.

Das als Ausgangsmaterial benötigte 4,6-Dihydroxy-2-(1-naphthyl)-pyrimidin wird wie folgt hergestellt:

Zu 7,3 g 1-Naphthylcyanid in 50 ml Toluol gibt man unter Stickstoffatmosphäre 2,1 ml 50% Natriumamid in Toluol und rührt über Nacht bei 90°C. Dann wird die erhaltene Lösung abgekühlt und tropfenweise mit 7,6 ml Malonsäurediäthylester und 13,5 ml 30% Na-Methylat in Methanol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wird abgekühlt, das Reaktionsgemisch mit 100 ml Aether verdünnt und mit 1n wässriger KOH-Lösung extrahiert. Die wässrige Phase wird mit konz. Salzsäure bis pH 2 angesäuert, der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Man erhält so 5 g 4,6-Dihydroxy-2-(1'-naphthyl)-pyrimidin, welches einen Schmelzpunkt von über 300°C aufweist.

In analoger Weise zu diesen Beispielen werden folgende Verbindungen hergestellt:

Tabelle 1



No.	Hal		Q	
1	Cl	Cl	2-Furyl	Smp. 70-72° (Bsp. 1)
2	Cl	Cl	3-Thienyl	Smp. 86-90° (Bsp. 2)
3	Cl	Cl	1-Naphthyl	Smp. 111-113° (Bsp. 3)
4	Cl	Cl	2-Thienyl	Smp. 128-130°
5	Cl	Cl	5-Methyl-2-thienyl	Smp. 84-87°
6	Cl	Cl	5-Chlor-2-thienyl	
7	Br	Br	2-Methyl-4-thienyl	Smp. 98-100°
8	Cl	Cl	2-Methoxy-4-thienyl	
9	Br	Br	2-Thienyl	
10	Cl	Cl	2,3-Dimethyl-5-thienyl	
11	Cl	Cl	3-Methyl-2-thienyl	
12	Cl	Cl	2-Thienyl-oxyd	
13	Cl	F	2-Thienyl	
14	Cl	Cl	2-Pyrrolyl	Smp. 85-87°
15	Cl	Cl	3-Pyrrolyl	
16	Cl	Cl	1-Methyl-2-pyrrolyl	Smp. 80-82°
17	Cl	Cl	1-Methyl-3-pyrrolyl	
18	Cl	Cl	1-Acetyl-3-pyrrolyl	
19	Cl	Cl	1-Pyrrolyl	Smp. 58-60°
20	Cl	Cl	1-Thienyl-3-pyrrolyl	
21	Cl	Br	2-Furyl	
22	Br	Br	2-Furyl	
23	Cl	Cl	3-Furyl	
24	Cl	Cl	5-Methoxy-furyl-(2)-	
25	Cl	Cl	5-Nitro-furyl-(2)-	
26	Cl	Cl	5-Methyl-furyl-(2)-	Smp. 91-93°
27	Cl	Cl	4-Methyl-furyl-(2)-	
28	Cl	Cl	5-Methoxycarbonyl-furyl-(2)	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

No.	Hal		Q
29	Cl	Cl	5-Carboxyl-furyl-(2)-
30	Cl	Cl	3-Pyrazolyl
31	Cl	Cl	1-Methyl-4-imidazolyl
32	Cl	Cl	1,2,4-Triazol-5-yl
33	Cl	Cl	1,2,3-Triazol-4-yl
34	Cl	Cl	2-Oxthien-4-yl
35	Cl	Cl	1,3-Dithien-4-yl
36	Cl	Cl	1,2-Dithien-4-yl
37	Cl	Cl	1,3-Oxazol-4-yl
38	Cl	Cl	1,2,3-Furazan-4-yl
39	Cl	Cl	1,2,5-Furazan-3-yl
40	Cl	Cl	1,2,4-Furazan-3-yl
41	Cl	Cl	1,3,4-Furazan-2-yl
42	Cl	Cl	1,2,3,4-Oxtriazol-5-yl
43	Cl	Cl	1,2,3,5-Oxtriazol-4-yl
44	Cl	Cl	2,2-Dihydro-1,3,4-dioxazol-5-yl
45	Cl	Cl	1-Acetyl-3-pyrazolyl
46	Cl	Cl	2-Allyl-1,2,4-triazol-3-yl
47	Cl	Cl	1-Methyl-3-pyrazolyl
48	Cl	Cl	1,3,4-Triazol-1-yl
49	Cl	Cl	1,2,4-Triazol-4-yl
50	Br	Br	1,2,4-Triazol-4-yl
51	Br	Br	1,3,4-Triazol-4-yl
52	F	Cl	1-Methyl-3-pyrazolyl
53	Cl	Cl	1,3-Oxazol-5-yl
54	Cl	Cl	1,3-Oxazol-4-yl
55	Cl	Cl	1,3-Oxazol-2-yl
56	Br	Br	1,3-Oxazol-2-yl
57	Cl	Cl	1,2-Oxazol-3-yl
58	Cl	Cl	1,3-Thiazol-4-yl
59	Cl	Cl	1,3-Thiazol-5-yl

Tabelle 1 (Fortsetzung)

No.	Hal		Q	
60	Br	Br	1,3-Thiazol-2-yl	Smp. 108-110°
61	Cl	Cl	1,3-Thiazol-2-yl	
62	Cl	Cl	2-Methyl-1,3-thiazol-5-yl	
63	Cl	Cl	2-Isopropyl-1,3-thiazol-4-yl	
64	Cl	Cl	1,2-Thiazol-5-yl	
65	Cl	Cl	4-Carbomethoxy-1,3-thiazol-2-yl	Smp. 175-178°
66	Cl	Cl	2-Pyridyl	
67	Br	Br	2-Pyridyl	
68	Cl	F	2-Pyridyl	Smp. 117-120°
69	Cl	Cl	3-Pyridyl	
70	Br	Br	3-Pyridyl	
71	Cl	Cl	4-Pyridyl	Smp. 150-152°
72	Cl	Cl	4-Pyridyl-N-oxid	
73	Br	Br	4-Pyridyl	Smp. 192°
74	Cl	Cl	5-Brom-pyrid-3-yl	
75	Cl	Cl	3-Pyridyl-N-oxid	Smp. 153-154°
76	Cl	Cl	2-Methyl-pyrid-4-yl	
77	Cl	Cl	3-Methyl-pyrid-5-yl	Smp. 180-182°
78	Cl	Cl	2,6-Dimethoxy-pyrid-4-yl	
79	Cl	Cl	5-Nitro-pyrid-3-yl	Smp. 172°
80	Cl	Cl	5-Amino-pyrid-3-yl	
81	Cl	Cl	2-Pyridyl-N-oxid	Smp. 172°
82	Cl	Cl	5-Methylcarbamoyl-pyrid-3-yl	
83	Cl	Cl	5-Dimethylamino-pyrid-3-yl	Smp. 172°
84	Cl	Cl	2-Chlor-pyrid-4-yl	
85	Cl	Cl	2-Isopropylamino-pyrid-4-yl	Smp. 150-152°
86	Cl	Cl	2-Pyrimidyl	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

No.	Hal		Q	
87	Cl	Cl	4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl	Smp. 178-180°
88	Br	Br	4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl	
89	Cl	Cl	2-Chlor-pyrimidin-4-yl	
90	Cl	Cl	2-Dimethylamino-pyrimidin-4-yl	
91	Cl	Cl	4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl	Smp. 117-118°
92	Cl	Cl	2-Hydroxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl	
93	Cl	Cl	2-Chlor-6-methyl-pyrimidin-2-yl	
94	Br	Br	2-Chlor-6-methyl-pyrimidin-2-yl	
95	Cl	Cl	2-Athyl-pyrimidin-5-yl	Smp. 113-116°
96	Cl	Cl	2-Athinyl-pyrimidin-5-yl	
97	Br	Br	2-Pyrimidinyl	
98	I	I	2-Pyrimidinyl	
99	Cl	Cl	2-Pyrazinyl	Smp. 138-142°
100	Cl	Cl	2-carbomethoxy-pyrazin-5-yl	
101	Br	Gr	2-Methylthio-pyrazin-5-yl	
102	Cl	Cl	2-Chlor-pyrazin-5-yl	
103	Cl	Cl	3-Pyridazinyl	Smp. 148-151°
104	Cl	Cl	6-Methyl-pyridazin-3-yl	
105	Cl	Cl	6-Methoxy-pyridazin-3-yl	
106	Cl	Cl	6-Chlor-pyridazin-3-yl	
107	Cl	Cl	4-Pyridazinyl	
108	Br	Br	5-Chlor-pyridazin-3-yl	
109	Br	Br	4-Pyridazinyl	
110	Br	Br	3-Pyridazinyl	
111	Cl	Cl	4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl	
112	Cl	Cl	4-Athyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl	

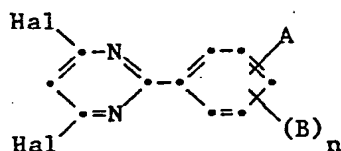
Tabelle 1 (Fortsetzung)

No.	Hal		Q	
113	Cl	Cl	4-Äthynyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl	Smp. 179-181°
114	Cl	Cl	5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin-3-yl	
115	Cl	Cl	1,2,4-Triazin-3-yl	
116	Br	Br	1,2,4-Triazin-3-yl	
117	Cl	Cl	3-Methyl-1,2,4-triazin-5-yl	
118	Cl	Cl	1,2,3-Triazin-4-yl	
119	Cl	Cl	4-Chlor-4-methyl-piperidin-6-yl	
120	Cl	Cl	5-Methyl-pyridazin-3-yl N-oxid	
121	F	Cl	5-Methyl-pyridazin-3-yl N-oxid	
122	Cl	Cl	1,4-2H-Oxazin-5-yl	
123	Cl	Cl	1,3-6H-Oxazin-2-yl	
124	Cl	Cl	1,2,4-Thioxazin-3-yl	
125	Cl	Cl	1,2,4-Oxdiazin-3-yl	
126	Cl	Cl	2-Benzofuranyl	
127	Cl	Cl	6-Benzofuranyl	
128	Cl	Cl	2-Benzothieryl	
129	Cl	Cl	5-Benzothieryl	
130	Cl	Cl	5-Benzthiazolyl	
131	Cl	Cl	1-Methylindol-3-yl	
132	Cl	Cl	3-Indolyl	
133	Br	Br	3-Indolyl	
134	Cl	Cl	1-Methylindol-5-yl	
135	Cl	Cl	1,3-Benzoxazol-2-yl	
136	Cl	Cl	1,2-Benzoxazol-5-yl	
137	Cl	Cl	6-Isobenzofuranyl	
138	Cl	Cl	2-Methylisoindol-5-yl	
139	Cl	Cl	2-Methylisoindol-1-yl	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

No.	Hal		Q	
140	Cl	Cl	1-Isoindolyl	Smp. 183-185°
141	Br	Br	1-Isoindolyl	
142	F	Cl	1-Isoindolyl	
143	Cl	Cl	6-Indazolyl	
144	Br	Br	6-Indazolyl	
145	Cl	Cl	3-Ihinolyl	
146	Br	Br	6-Isochinolyl	
147	Cl	Cl	6-Fluorisoquinolin-3-yl	
148	Cl	Cl	6-Isochinolyl	
149	Cl	Cl	6-Chinoxaliny1	Smp. 155° Zers.
150	Cl	Cl	2-Methoxy-chinoxalin-7-yl	
151	Cl	Cl	2-Methoxy-chinoxalin-6-yl	
152	Cl	Cl	4-Chinoxaliny1	
153	Br	Br	4-Chinoxaliny1	
154	Cl	Cl	2-Chinoxaliny1	
155	Cl	Cl	3-Cinnoliny1	
156	Cl	Cl	4-Methoxy-chinazolin-2-yl	
157	Cl	Cl	7-Carboxyl-chinoxalin-2-yl	
158	Br	Br	1-Naphthyl	Smp. 180-183°
159	Cl	Cl	2-Naphthyl	
160	Br	Br	2-Naphthyl	
161	Cl	Cl	5-Chlornaphth-2-yl	
162	Cl	Cl	4-Methoxynaphth-2-yl	
163	Cl	Cl	6-Sulfurylnaphth-2-yl	
164	Cl	Cl	6-Sulfamoylnaphth-2-yl	
165	F	Cl	2-Naphthyl	
166	F	F	2-Naphthyl	
167	Cl	Cl	3-Chromenyl	Smp. 166-172°
168	Cl	Cl	3-Chromanyl	
169	Cl	Cl	6-Methoxycarbonyl-chinoxal-2-yl	
170	Cl	Cl	5-Chlor-2-methoxy-pyrid-3-yl	

Tabelle 2



No.	A	B	Hal		phys. Daten
171	4-Phenyl thyl-	H	Cl	Cl	
172	4-Styryl-	H	Cl	Cl	Smp. 155-157°
173	4-(β-Phenyläthinyll)-	H	Cl	Cl	Smp. 143-145°
174	4-(β-4'-Chlorphenyläthinyll)-	H	Cl	Cl	
175	3-(β-Phenyläthinyll)-	H	Cl	Cl	
176	3-(β-3'-Methoxyphenyläthenyl)-	H	Cl	Cl	
177	3-Benzyl-	H	Cl	Cl	
178	3-(β-Phenyläthinyll)-	5-OCH ₃	Cl	Cl	
179	4-(β-Pyrimidin-2-yl-äthinyll)-	H	Cl	Cl	
180	4-(β-Pyrimidin-2-yläthyl)-	H	Cl	Cl	
181	4-(2'-Cyanoäthenyl)-	H	Cl	Cl	
182	4-(2'-Carboxyläthenyl)-	H	Br	Br	
183	4-(2'-Methoxycarbonyläthenyl)-	H	Cl	Cl	
184	4-(2'-n-Butoxycarbonyläthenyl)-	H	Cl	Cl	
185	4-(2'-Carbamoyläthenyl)-	H	Cl	Cl	
186	4-(2'-Carboxyl-2'-cyano-äthenyl)-	H	Cl	Cl	Smp. 240° Zers. Beispiel 5
187	4-(2'-Cyano-2'-methoxycarbonyl-äthenyl)	H	Br	Br	
188	3-(2'-Cyanoäthenyl)-	H	Cl	Cl	
189	3-(2'-Dimethylcarbamoyläthenyl)-	H	Cl	Cl	
190	4-Styrylcarbonyl-	H	Cl	Cl	
191	3-(β-Pyrid-2-yl-äthenylcarbonyl)-	H	Cl	Cl	
192	4-Phenyl-	H	Cl	Cl	Smp. 111-112°
193	4-(Pyrimidin-2-yl)-	H	Cl	Cl	Smp. 215-218°
194	3-(s-Triazinyl)-	H	Cl	Cl	
195	4-(Imidazol-2-yl)-	H	Cl	Cl	
196	3-(Thiazol-2-yl)-	H	Cl	Cl	
197	4-(s-triazinyl)-	H	Cl	Cl	
198	3-(Thiazol-2-yl)-	H	Br	Br	
199	4-phenoxy-	H	Cl	Cl	Smp. 103-105°
200	3-phenoxy-	H	Cl	Cl	Smp. 91-93°

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	A	B	Hal		phys. Daten
201	3-(4'-Chlorphenoxy)-	H	Cl	Cl	Smp. 105-107°
202	4-Phenylthio-	H	Cl	Cl	
203	4-Anilidosulfonyl-	H	Cl	Cl	
204	3-Anilidosulfonyl-	H	Cl	Cl	
205	4-(2'-Methoxyäthylsulfamoyl)-	H	Cl	Cl	
206	4-Benzylimino-benzylidenimino-	H	Cl	Cl	Smp. 190° Zers Beispiel 2 Smp. 152-154°
207	3-Benzylimino-	H	Cl	Cl	
208	4-Thiophen-2-ylmethylenimino-	H	Cl	Cl	
209	4-Furfurylimino-	H	Cl	Cl	
210	4-(Pyrid-2-ylmethylenimino-	H	Cl	Cl	
211	4-(3'-Nitrobenzylimino)-	H	Cl	Cl	Smp. 147-149°
212	4-(Dimethylaminomethylenimino)-	H	Cl	Cl	
213	4-(n-Butylaminomethylenimino)-	H	Cl	Cl	
214	4-(1'-Aethylamino-äthylenimino)-	H	Br	Br	
215	3-(Dimethylaminomethylenimino)-	H	Cl	Cl	
216	3-(Isopropylaminomethylenimino)-	H	Cl	Cl	Smp. 100-102°
217	4-Pyrrol-(1)-yl	H	Cl	Cl	
218	3-Pyrrol-(1)-yl	H	Cl	Cl	
219	4-Pyrrol-(1)-yl	3-CH ₃ 5-OCH ₃	Cl	Cl	
220	3-Pyrrol-(1)-yl		Cl	Cl	
221	4-Pyrazol-1-yl-	H	Cl	Cl	Smp. 119-120° Smp. 150-151°
222	3-Pyrazol-1-yl-	H	Cl	Cl	
223	3-Pyrazol-1-yl-	H	Br	Br	
224	4-(3'Methyl-1',2',4'-triazol-1-yl)-	H	Cl	Cl	
225	3-(5'-Chlor-3-methyl-pyrazol-2-yl)-	H	Cl	Cl	
226	-3,4-methylenedioxy-		Cl	Cl	Smp. 148-150° Beispiel 1 Smp. 120-123°
227	-3,4-propylen-		Cl	Cl	
228	-3,4-carbonyldioxy-		Cl	Cl	
229	-3,4-carbonyldioxy-		Br	Br	
230	-2,3-methylenedioxy-		Cl	Cl	
231	-3,4-äthylenedioxy-		Br	Br	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	A	B	Hal		phys. Daten
232	-3,4-methylen carbonylimido-		Cl	Cl	
233	-3,4-methylen carbonylimido-		Br	Br	
234	-3,4-methylen-N-methyl carbamoyl-		Cl	Cl	
235	-3,4-N,N'-ureido-		Cl	Cl	
236	-3,4-carbonylimidocarbonyl-		Cl	Cl	
237	-3,4-carbonyl-N-methylimidocarbonyl-		Cl	Cl	
238	-3,4-sulfonylimidocarbonyl-		Cl	Cl	
239	-3,4-sulfonyl-N-methylimidocarbonyl-		Cl	Cl	
240	-3,4-propylenimino-		Cl	Cl	
241	-3,4-iminoäthylen-		Cl	Cl	
242	-1,1-äthylendioxy-		Cl	Cl	
243	4-(2'-Hydroxyisopropylamino)-	H	Cl	Cl	Wachs
244	4-(2'-Hydroxypropylamino)-	H	Cl	Cl	Wachs
245	4-(2'-Hydroxyäthylamino)-	H	Cl	Cl	
246	4-Di(2'-hydroxyäthyl)-amine	H	Cl	Cl	Smp. 169-171° Beispiel 4
247	4-(2'-Methoxyäthylamino)-	H	Cl	Cl	
248	4-(2',2'-Diäthylaminoäthyl)-	H	Cl	Cl	
249	4-(2'-Methylthioäthylamino)-	H	Cl	Cl	
250	4-(2'-Chloräthylamino)-	H	Cl	Cl	
251	4-Di(2'-methoxyäthyl)-amino-	H	Cl	Cl	
252	4-(N-Methyl-N-hydroxyäthyl)-amino-	H	Cl	Cl	
253	4-(2'-Methoxypropyl)-amino-	H	Cl	Cl	
254	4-(N-Methyl-3'-pyrrolidinopropylamino-	H	Cl	Cl	
255	4-Anilino-	H	Cl	Cl	
256	4-p-Brombenzylamino-	H	Cl	Cl	
257	4-(Pyrid-2-yl)-amino-	H	Cl	Cl	
258	4-N-Benzyl-N-methylamino-	H	Cl	Cl	
259	4-N-Benzyl-N-methylamino-	H	Br	Br	
260	4-Phenacetyl-amino-	H	Cl	Cl	
261	4-Benzoylamido-	H	Cl	Cl	Smp. 198-200° Beispiel 3

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	A	B	Hal		phys. Daten
262	4-N-Methylbenzoylamido-	H	Cl	Cl	
263	4-p-Nitrobenzoylamido-	H	Cl	Cl	
264	4-(2''-Hydroxyäthyl)-amino-	3-CH ₃	Cl	Cl	
265	4-Benzoylamido-	3 Cl	Cl	Cl	
266	4-Phenoxycarbonylamido-	H	Cl	Cl	
267	4-(3'-Chlorphenoxycarbonylamido-	H	Cl	Cl	
268	4-Phenylureido-	H	Cl	Cl	
269	3-(2'-Hydroxyäthylamino)-	H	Cl	Cl	
270	3-(2'-Aethoxyäthylamino)-	H	Cl	Cl	
271	3-(2'-Dimethylaminoäthylamino)-	H	Cl	Cl	
272	3-(N-Methyl-N-n-propylthiopropyl)-amino)-	H	Cl	Cl	
273	3-(2'-Hydroxycyclohexylamino)-	H	Cl	Cl	
274	3-(2'-Hydroxy-1'-methylpropylamino)-	H	Cl	Cl	
275	3-(2'-Hydroxy-1'-methylpropylamino)-	H	Br	Br	
276	3-Anilino-	H	Br	Br	
277	3-N-Methylanilino-	H	Cl	Cl	
278	3-(3-Trifluormethylanilino)-	H	Cl	Cl	
279	3-(3-Trifluormethylanilino)-	H	F	F	
280	3-Pyrimidin-2-yl	H	Br	Br	
281	3-Benzylamino-	H	Cl	F	
282	3-Phenacetyl-amino-	H	Cl	Cl	
283	3-Benzoylamido-	H	Cl	Cl	
284	3-N-Isopropyl-benzoylamido-	H	Cl	Cl	
285	3-Benzoylamido-	3-CH ₃	Cl	Cl	
286	3-Benzoylamido-	3-CH ₃	Br	Br	
287	3-(2'-Hydroxyäthylamino)-	5-NO ₂	Cl	Cl	
288	3-(2'-Hydroxyäthylamino)-	5-NH ₂	Cl	Cl	
289	3-Phenoxycarbonylamido-	H	Cl	Cl	
290	3-Phenoxycarbonylamido-	H	Br	Br	
291	3-Phenylureido-	H	Cl	Cl	
292	3-Imidazol-1-ylcarbonylamido-	H	Cl	Cl	
293	4-Benzoyloxy-	H	Cl	Cl	
294	4-p-Chlorbenzoyloxy-	H	Cl	Cl	

No.	A	B	Hal		phys. Daten
295	4-Pyrid-(3)-yl-carbonyl-oxy-	H	Cl	Cl	
296	3-Benzoyloxy-	H	Cl	Cl	
297	3-(3'-Nitrobenzoyloxy)-	H	Cl	Cl	
298	4-Benzyloxy-	H	Cl	Cl	
299	4-Benzyloxy-	H	Br	Br	
300	3-Benzyloxy-	H	Cl	Cl	
301	3'-Phenoxypropylenoxy-	H	Cl	Cl	Smp. 162-103°
302	4-N-Methylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	Smp. 205-209°
303	3-N-Methylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	Smp. 134-137°
304	4-N-Methoxy-N-methylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	Smp. 172-174°
305	4-N-Phenylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	Smp. 180-186°
306	4-N-n-Butylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	Smp. 142-144°
307	4-p-Chlorphenylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	Smp. 195-198°
308	4-N,N-Dimethylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	Smp. 191-193°
309	3-N-Phenylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	Smp. 167-170°
310	3-N-Methoxy-N-methylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	
311	3-N-Methyl-N-phenylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	
312	3-N-Aethylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	
313	3-N-m-Chlorphenylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	
314	2-N-Methylcarbamoyloxy-	H	Cl	Cl	
315	4-Methylsulfonato-	H	Cl	Cl	Smp. 144-147°
316	4-p-Tolylsulfonato-	H	Cl	Cl	
317	3-Methylsulfonato-	H	Cl	Cl	
318	3-Phenylsulfonato-	H	Cl	Cl	
319	4-Methylsulfonamido-	H	Cl	Cl	
320	4-Trifluormethylsulfonamido-	H	Cl	Cl	
321	4-Methylsulfonyl-N-methylamido-	H	Cl	Cl	
322	3-Methylsulfonamido-	H	Cl	Cl	
323	3-p-Tolylsulfonamido-	H	Cl	Cl	
324	4-p-Tolylsulfonamido-	H	Cl	Cl	
325	4-N-Methoxy-N-methylcarbamoyloxy-	H	Br	Cl	Smp. 170-171°
326	4-(β -4'-Methoxybenzylimino)-	H	Cl	Cl	Smp. 150°
327	4-(β -4'-Nitrobenzylimino)-	H	Cl	Cl	Smp. 226°

Formulierungsbeispiele

Die Verbindungen der Formel I werden im allgemeinen nicht als solche in der Landwirtschaft eingesetzt. Man verwendet gebrauchsfertige formulierte Mittel, welche entweder direkt oder mit Wasser verdünnt eingesetzt werden können.

Beispiel 9: Stäubemittel

Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

- a) 5 Teile 4,6-Dichlor-2-(3-thienyl)-pyrimidin oder einer Mischung davon mit 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(butoxymethyl)-acetanilid,
95 Teile Talkum,
- b) 2 Teile des obigen Wirkstoffes oder einer Mischung,
1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
97 Teile Talkum.

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen und können in dieser Form zur Anwendung verstäubt werden.

Beispiel 10: Granulat

Zur Herstellung eines 5%igen Grnaulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile 4,6-Dichlor-2-(1-naphthyl)-pyrimidin oder einer Mischung davon mit 2-Chlor-2',6'-diäthyl.N-(methoxymethyl)-acetanilid,
0,25 Teile epoxidiertes Pflanzenöl,
0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
3,50 Teile Polyäthylenglykol,
91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3-0,8 mm).

Die Aktivsubstanz oder die Mischung wird mit dem Pflanzenöl vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht, und anschliessend wird das Aceton im Vakuum verdampft. Ein derartiges Mikrogranulat lässt sich vorteilhaft in Saatsfurchen einarbeiten.

Beispiel 11: Spritzpulver

Zur Herstellung eines a) 70%igen, b) 40%igen, c) und d) 25%igen, e) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

- a) 70 Teile 4,6-Dichlor-2-(2-furyl)-pyrimidin
oder einer Mischung davon mit 2-Chloro-2',6'-diäthyl-
N-(2"-propoxyäthyl)-acetanilid,
5 Teile Natriumdibutyl-naphthylsulfonat,
3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-
Kondensat 3:2:1,
10 Teile Kaolin,
12 Teile Champagne-Kreide;
- b) 40 Teile Wirkstoff oder Mischung wie oben,
5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz,
1 Teil Dibutyl-naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,
54 Teile Kieselsäure;
- c) 25 Teile Wirkstoff oder Mischung wie oben,
4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,
1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydrixyäthylcellulose-Gemisch (1:1),
1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,
19,5 Teile Kieselsäure,
19,5 Teile Champagne-Kreide,
28,1 Teile Kaolin;
- d) 25 Teile Wirkstoff oder Mischung wie oben,
2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyoxyäthylenäthanol,

- 1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1),
- 8,3 Teile Natriumaluminumsilkat,
- 16,5 Teile Kieselgur,
- 46 Teile Kaolin;
- e) 10 Teile Wirkstoff oder Mischung wie oben,
 - 3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkohol-sulfaten,
 - 5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,
 - 82 Teile Kaolin.

Die Wirkstoffe werden in geeigneten Mischern mit den Zuschlagstoffen innig vermischt und auf entsprechenden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit, die sich mit Wasser zu Suspensionen der gewünschten Konzentration verdünnen und insbesondere zur Blattapplikation (zwecks Wuchsverzögerung oder für Fungizideinsatz) verwenden lassen.

Beispiel 12: Emulgierbare Konzentrate

Zur Herstellung eines 25%igen emulgierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

- 25 Teile 4,6-Dichlor-2-(1-pyrrolyl)-pyrimidin oder einer Mischung davon mit 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)-acet-o-toluidid,
- 10 Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykoläther-Gemisches,
- 5 Teile Dimethylformamid,
- 57,5 Teile Xylol.

Beispiel 13: Paste

Zur Herstellung einer 45%igen Paste werden folgende Stoffe verwendet:

- a) 45 Teile 4,6-Dichlor-2-(2-pyridyl)-pyrimidin oder einer Mischung davon mit 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)-acetanilid,

- 5 Teile Natriumaluminiumsilikat,
- 14 Teile Cetylpolyäthylenglykoläther mit 8 Mol Äthylenoxid,
- 1 Teil Oleylpolyäthylenglykoläther mit 5 Mol Äthylenoxid,
- 2 Teile Spindelöl,
- 23 Teile Wasser,
- 10 Teile Polyäthylenglykol;
- b) 45 Teile des obigen Wirkstoffes oder der Mischung,
- 5 Teile Äthylenglykol,
- 3 Teile Octylphenoxypolyäthylenglykol mit 9-10 Mol Äthylenoxid
pro Mol Octylphenol,
- 3 Teile von einem Gemisch aromatischer Sulfonsulfosäuren,
kondensiert mit Formaldehyd als Ammoniumsalz,
- 1 Teil Siliconöl in Form einer 75%igen Emulsion,
- 0,1 Teile einer Mischung von 1-(3-Chlorallyl)-3m5m7-triazo-
azonium-adamantan-chlorid mit Natriumcarbonat,
Chloridwert mind. 11,5%,
- 0,2 Teile eines biopolymeren Verdickers mit max. 100 Keimen
pro Gramm,
- 42,7 Teile Wasser.

Die Aktivsubstanz wird mit den Zuschlagstoffen in dazu geeigneten Geräten innig vermischt und vermahlen. Man erhält eine Paste, aus der sich durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration herstellen lassen.

Biologische Beispiele

Die Fähigkeit der Verbindungen der Formel I, Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung starker Herbizide zu schützen, kann aus dem folgenden Beispiel ersehen werden. In den Versuchsbeschreibungen werden die Verbindungen der Formel I als Antidote (Gegenmittel) bezeichnet. Die relative Schutzwirkung ist in % angegeben. 0% bedeutet die Wirkung des Herbizides wenn allein appliziert; 100% bedeutet das angestrebte normale Wachstum der Kulturpflanze.

Beispiel 14: Versuch mit Antidote und Herbizid mit in Wasser gesätem Reis. Applikation der Antidote während der Samenquellung des Reises.

Reissamen werden während 48 Stunden mit Lösungen der als Antidote zu prüfenden Substanz von 100 ppm getränkt. Anschliessend werden die Samen etwa 2 Stunden trocknen gelassen, bis sie nicht mehr kleben. Plastik Container (25 cm lang, 17 cm breit und 12 cm hoch) werden bis 2 cm unter dem Rand mit sandigem Lehm gefüllt. Die vorgequollenen Samen werden auf der Bodenfläche des Containers gesät und nun ganz schwach gedeckt. Die Erde wird in einem feuchten (nicht sumpfigen) Zustand gehalten. Dann wird das Herbizid in verdünnter Lösung auf die Bodenoberfläche versprüht. Der Wasserstand wird entsprechend dem Wachstums sukzessive erhöht. 21 Tage danach wird die relative Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit dem Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle zusammengefasst.

Als Herbizid wird 2-Chlor-2,6-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)-acetanilid ("Pretilachlor") in einer Aufwandmenge von 0,25 kg pro Hektar verwendet.

Verbindung No.	relative Schutzwirkung %	Verbindung No.	relative Schutzwirkung %
1	50	170	12.5
2	38	173	12.5
3	38	192	25
4	75	193	12.5
5	63	199	38
7	38	206	50
14	63	207	63
16	50	212	50
26	50	215	63
62	63	217	25
66	63	218	12.5
69	63	226	38
71	63	243	38
72	25	244	38
74	25	246	12.5
75	38	302	50
81	12.5	303	63
86	25	304	63
87	25	305	63
89	12.5	306	38
90	12.5	307	50
99	38	308	12.5
106	63	309	38
145	38	325	50
159	38	326	50

Beispiel 15: Versuch mit Antidote und Herbizid in Reis. Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmischung im Voraufbauverfahren.

Reissamen werden während 48 Stunden in Wasser vorgequollen. Plastik-Container (25 cm lang, 17 cm breit und 12 cm hoch) werden mit Erde gefüllt, in die die vorgequollenen Reissamen eingesät werden. Anschließend wird die als Antidote zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid als Tankmischung versprüht. Der Wasserstand wird entsprechend dem Wachstum der Reispflanzen sukzessive erhöht. 18 Tage nach dem Verpflanzen wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% relative Schutzwirkung).

Die Resultate sind untenstehend zusammengefasst.

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)-acetanilid ("Pretilachlor")

Antidote Verbindung No.	Aufwandmenge kg/ha	Herbizid Aufwandmenge kg/ha	relative Schutzwirkung in %
1	1	1	63
1	0,5	0,5	63
2	1	1	75
2	0,5	0,5	63
5	1	1	25
5	0,5	0,5	75
14	1	1	38
14	0,5	0,5	63
16	1	1	38
16	0,5	0,5	63
69	1	1	63
69	0,5	0,5	63
75	1	1	63
75	0,5	0,5	75

Antidote Verbindung No.	Aufwandmenge kg/ha	Herbizid Aufwandmenge kg/ha	relative Schutzwirkung in %
99	1	1	63
99	0,5	0,5	75
215	1	1	25
215	0,5	0,5	38
226	1	1	38
226	0,5	0,5	38
302	1	1	25
302	0,5	0,5	50
303	1	1	38
303	0,5	0,5	63
305	1	1	25
305	0,5	0,5	38
325	1	1	12.5
325	0,5	0,5	38

Beispiel 16: Versuch mit Antidote und Herbizid in verpflanztem Reis.
Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmischung im Verlauf-
laufverfahren.

Reispflanzen werden bis zum 1 1/2-2 Blattstadium in Erde aufgezogen.
Die Pflanzen werden dann büschelweise (immer 3 Pflanzen zusammen) in
Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) in sandigen Lehm
verpflanzt. Die Bodenoberfläche wird anschliessend mit Wasser von
1,5-2 cm Höhe beschichtet. 2-3 Tage nach dem Verpflanzen wird das
Herbizid zusammen mit der als Antidote zu prüfenden Substanz als Tank-
mischung direkt ins Wasser appliziert. 24 Tage nach dem Verpflanzen
wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referen-
zen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine
Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100%
Schutzwirkung).

Die Resultate sind wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2-propyloxyäthyl)-acetanilid
 ("Pretilachlor")

Antidote Verbindung No.	Aufwandmenge kg/ha	Herbizid Aufwandmenge kg/ha	relative Schutzwirkung in %
1	1	1	25
1	0,5	1	25
1	0,75	0,75	12.5
1	0,375	0,75	12.5
69	1	1	38
69	0,5	1	25
69	0,75	0,75	38
69	0,375	0,75	25
75	1	1	25
75	0,5	1	25
75	0,75	0,75	38
75	0,375	0,75	38
215	1	1	12.5
215	0,5	1	25
215	0,75	0,75	25
215	0,375	0,75	25
226	1	1	12.5
226	0,5	1	12.5
226	0,75	0,75	50
226	0,375	0,75	25
302	1	1	12.5
302	0,5	1	12.5
302	0,75	0,75	25
302	0,375	0,75	25

Beispiel 17: Versuch mit Antidote und Herbizid in trocken gesätem Reis. Applikation des Antidotes als Samenbeize.

Reissamen werden mit der als Safener zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gemischt. Samen und Produkt werden durch Schütteln und Rotation gut zusammengemischt. Dann werden Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) mit sandiger Erde gefüllt und die gebeizten Samen werden eingesät. Nach dem Bedecken des Samens wird das Herbizid in einer verdünnten Lösung auf die Bodenoberfläche versprüht. Etwa 20 Tage nach der Saat (3-Blattstadium der Reispflanzen) wird die Bodenoberfläche mit 4 cm Wasser Höhe beschichtet. 30 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Safeners in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (= 100% relative Schutzwirkung).

Die Resultate sind wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-2'-äthyl-6-methyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)-acetanilid ("Metalochlor")

Antidote Verbindung No.	Aufwandmenge kg/ha	Herbizid Aufwandmenge kg/ha	relative Schutzwirkung in %
1	0,5	0,5	12,5
1	0,5	0,25	25
5	0,5	0,5	25
5	0,5	0,25	25
14	0,5	0,5	25
14	0,5	0,25	12.5
16	0,5	0,5	25
16	0,5	0,25	38
69	0,5	0,5	12.5
69	0,5	0,25	38
226	0,5	0,5	25
226	0,5	0,25	38
302	0,5	0,5	12.5
302	0,5	0,25	25
305	0,5	0,5	12.5
305	0,5	0,25	25

Beispiel 18: Versuch mit Antidote und Herbizid in Reis. Applikation des Antidotes als Samenbeize.

Reissamen werden mit der als Safener zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gemischt. Samen und Produkt werden durch Schütteln und Rotatiin gut zusammengemischt. Anschliessend werden Plastikcontainer (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) mit sandiger Lehmerde gefüllt und die gebeizten Samen werden eingesät. Nach dem Bedecken des Samens wird das Herbizid auf die Bodenoberfläche versprüht. 18 Tage nach der Saat wird die Schutzwirkung des Safeners in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (= 100% relative Schutzwirkung).

Die Resultate sind wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-2'-Aethyl-6'-methyl-N-(1'-methoxy-1'-methyläthyl)-acetanilid ("Metolachlor")

Antidote Verbindung Nr	Aufwandmenge k/kg Samen	Herbizid Aufwandmenge kg/ha	relative Schutzwirkung in %
1	0,5	0,5	12.5
1	0,5	0,25	25
5	0,5	0,5	25
5	0,5	0,25	38
14	0,5	0,5	25
14	0,5	0,25	12.5
16	0,5	0,5	25
16	0,5	0,25	38
69	0,5	0,5	12.5
69	0,5	0,25	38
225	0,5	0,5	25
225	0,5	0,25	38
302	0,5	0,5	12.5
302	0,5	0,25	25
325	0,5	0,5	12.5
325	0,5	0,25	25

Beispiel 19: Versuch mit Antidote und Herbizid in Sorghum (Hirse). Applikation von Herbizid und Antidote als Tankmischung im Voraufverfahren.

Töpfe, welche einen oberen Durchmesser von 6 cm haben, werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und Sorghumsamen der Sorte G522 werden eingesät. Nach dem Bedecken der Samen wird die als Safener zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid in verdünnter Lösung als Tankmischung auf die Bodenoberfläche versprüht. 21 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Safeners in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (= 100% relative Schutzwirkung).

Die Resultate sind wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-2'-äthyl-6'-methyl-N-(2"-methoxy-2"-methyläthyl)-acetanilid ("Metolachlor")

Antidote Verbindung No.	Aufwandmenge kg/ha	Herbizid Aufwandmenge kg/ha	relative Schutzwirkung in %
1	1,5	1,5	25
2	1,5	1,5	25
145	1,5	1,5	25
186	1,5	1,5	50
325	1,5	1,5	38
326	1,5	1,5	38

Beispiel 20: Versuch mit Antidote und Herbizid in Weizen. Applikation von Antidote und Herbizid als Tenkmix im Nachaufverfahren.

Weizensamen der Sorte "Farnese" werden in Plastiktöpfe (oberer Durchmesser 11 cm), die 0,5 l Erde enthalten, im Gewächshaus ausgesät. Nach dem Bedecken der Samen wird die als Safener zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid als Tankmischung im Nachaufverfahren appliziert. 20 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Safeners

- 49 -

in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (= 100% relative Schutzwirkung).

Die Resultate sind wie folgt:

Herbizid: α -[3-(2,4-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-propinylester ("Chlorazifop-propinyl")

Antidote Verbindung No.	Aufwandmenge kg/ha	Herbizid Aufwandmenge kg/ha	relative Schutzwirkung in %
5	1,5	0,75	25
62	1,5	0,75	63
106	1,5	0,75	63
145	1,5	0,75	63
217	1,5	0,75	50
261	1,5	0,75	25

Beispiel 21: Versuch mit Antidote und Herbizid in Soja. Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmix im Voraufbauverfahren:

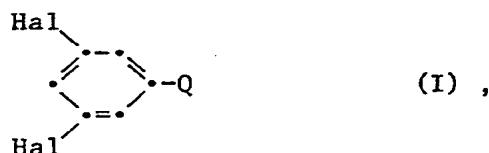
Plastikcontainer (25 cm lang, 17 cm breit und 12 cm hoch) werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und Sojasamen der Sorte "HARK" eingesät. Nach dem Nedecken der Samen werden die als Safener zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid in verdünnte Lösung als Tankmischung auf die Bodenoberfläche gesprüht. 30 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Safeners in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit dem Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (= 100% relative Schutzwirkung). Das Resultat ist wie folgt:

Herbizid: 4-Amino-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on (Metribuzin)

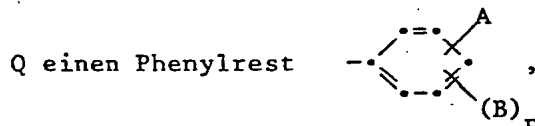
Antidote Verbindung No.	Aufwandmenge kg/ha	Herbizid Aufwandmenge kg/ha	relative Schutzwirkung in %
199	1,5	0,75	25

Patentansprüche

1. Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen vor Schädigung durch Herbizide, dadurch gekennzeichnet, dass es neben inerten Träger- und Zusatzstoffen als wirksame Komponente ein 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclyl-pyrimidin der Formel I enthält,



worin Hal ein Halogenatom,



einen 1- oder 2-Naphthylrest, oder einen ungesättigten oder teilweise gesättigten oder auch benzannelierten Heterocyclus, der unsubstituiert ist oder ein- oder mehrmals durch Halogen, Nitro, Cyan, eine Gruppe XR_3 , COR_3 , COOR_3 , CONR_3R_4 , NR_3R_4 , SO_3H oder $\text{SO}_2\text{NR}_3\text{R}_4$ substituiert ist; oder durch eine $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppe, die ihrerseits unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Xyan oder eine Gruppe XR_3 oder NR_3R_4 substituiert ist; oder durch eine $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkenylgruppe, die ihrerseits unsubstituiert oder durch Halogen, Cyan oder eine Gruppe XR_3 oder COR_3 substituiert ist; oder eine $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkynylgruppe substituiert sind; und worin

A einen Rest R_1 , XR_1 , COR_1 , XCOR_1 , ein durch R_1 oder XR_1 substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, ein durch Cyan, R_1 , XR_1 , COR_1 oder COR_2 substituiertes $\text{C}_2\text{-C}_6$ Alkenyl oder ein durch R_1 oder XR_1 substituiertes $\text{C}_2\text{-C}_6$ Alkynyl, einen Rest $-\text{OCONR}_8\text{R}_9$, $-\text{OSO}_2\text{R}_9$ oder $-\text{NR}_3\text{-SO}_2\text{R}_9$,

X Sauerstoff, Schwefel, die Gruppe $-\text{SO}-$ oder $-\text{SO}_2-$,

R_1 einen Phenylrest oder einen ungesättigten heterocyclischen Rest, der unsubstituiert oder durch Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Haloalkyl, Nitro, Cyan oder X $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiert ist,

R_2 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert durch Hydroxyl, C_1-C_6 -Alkoxy, $-COR_2$, $-NR_3R_4$; C_2-C_6 -Alkenyl oder C_2-C_6 -Alkynyl;

R_3 und R_4 je einzeln Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert durch Hydroxyl, C_1-C_6 -Alkoxy, $-COR_2$, $-NR_3R_4$; C_2-C_6 Alkenyl oder C_2-C_6 -Alkynyl,

R_3 und R_4 zusammen bilden eine 4 bis 6-gliedrige Alkylenkette, die durch Sauerstoff, Schwefel, die Imino- oder eine C_1-C_4 -Alkyl-iminogruppe unterbrochen sein kann,

A ferner einen Rest $SO_2NR_3R_4$, $-N=CR_1R_5$ oder $-N=C-NR_3R_4$, worin R_6

R_5 Wasserstoff, C_1-C_6 Alkyl unsubstituiert oder substituiert durch X C_1-C_6 Alkyl,

R_6 Wasserstoff oder C_1-C_6 -Alkyl
einen über Stickstoff gebundenen Pyrrol-, Piperazolyl-, Imidazolyl- oder Triazolylrest, der unsubstituiert oder durch C_1-C_4 -Alkyl oder Halogen substituiert ist,

einen Rest $-NR_3R_7$, worin

R_7 eine Gruppe R_1 , COR_1 -, $XCOR_1$, C_1-C_6 -Alkyl oder C_3-C_6 -Cycloalkyl, welche durch Halogen, Hydroxyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkylthio, $-NR_3R_4$ oder R_1 substituiert sind oder

R_3 und R_7 zusammen bilden auch eine 4 bis 6-gliedrige Alkylenkette, die durch Sauerstoff, Schwefel, die Imino- oder eine C_1-C_4 -Alkyl-iminogruppe unterbrochen sein kann,

R_8 Wasserstoff, C_1-C_6 Alkyl, C_3-C_6 Alkenyl, C_3-C_6 Alkynyl, C_1-C_6 Alkoxy, C_3-C_6 Alkenyloxy oder C_3-C_6 Alkinyloxy,

R_9 dasselbe wie R_1 oder C_1-C_6 Alkyl, C_1-C_6 Halogenalkyl, C_3-C_6 Alkenyl oder C_3-C_6 Alkynyl,

B Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, eine Gruppe XR_2 , NR_3R_4 , C_1-C_6 Alkyl, oder C_3-C_6 Cycloalkyl unsubstituiert oder substituiert durch Halogen oder $-XR_2$; C_2-C_6 Alkenyl oder C_2-C_6 -Alkynyl oder

A und B zusammen bilden eine 3 bis 4-gliedrige Kette, deren Glieder durch Sauerstoff, Schwefel, eine Gruppe $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4-\text{Alkyl})-$, $\text{CH} \text{ C}_1-\text{C}_4-\text{Alkyl}-$, $-\text{C}(\text{C}_1-\text{C}_4-\text{Alkyl})=$, $\text{C}(\text{C}_1-\text{C}_4-\text{Alkyl})_2-$ oder $-\text{CO}-$ gebildet werden, wobei nicht zwei Sauerstoff und/oder Schwefelatome direkt benachbarte Ringglieder sind.

n Null oder die Zahl 1,

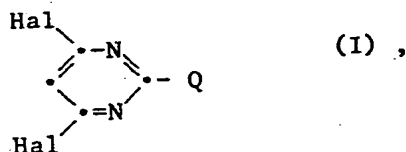
Hal in Halogenatom bedeuten.

2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

a) einem herbizid wirksamen Stoff und

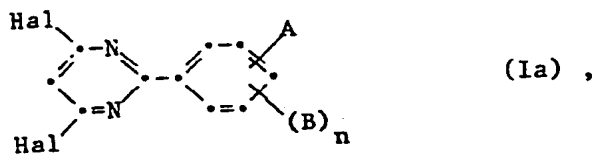
b) ein 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclyl-pyrimidin der Formel I gemäss Anspruch 1 als Gegenmittel.

3. Die 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclyl-pyrimidine der Formel I



worin Hal und Q die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, mit der Massgabe, dass wenn Hal Chlor bedeutet, Q nicht den unsubstituierten β -Naphthyl-, einen unsubstituierten Pyridyl-, Furyl- oder Thienyl- oder den α -Dimethylamino-4-pyrimidinylrest sein darf.

4. Phenylpyrimidine der Formel Ia



worin A, B, Hal und n die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

5. Die Phenylpyrimidine der Formel Ia, Anspruch 4, worin A einen Rest R_1 oder $-XR_1$ bedeutet, während B, Hal, n, R_1 und X die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben. (21. Juni 1982)

6. Die Phenylpyrimidine der Formel Ia, Anspruch 4, worin A ein durch R_1 oder XR_1 substituiertes C_1-C_6 Alkyl, ein durch Cyan, R_1 , $-XR_1$, $-COR_1$ oder COR_3 substituiertes C_2-C_6 Alkenyl oder ein durch R_1 oder $-XR_1$ substituiertes C_2-C_6 Alkynyl bedeutet, während B, Hal, n, R_1 und R_3 die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben. (21. Juni 82)

7. Die Phenylpyrimidine der Formel Ia, Anspruch 4, worin A einen Rest $-NR_3R_7$ bedeutet, während B, Hal, n, R_3 und R_7 die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben. (21. Juni 82)

8. Die Phenylpyrimidine der Formel Ia, Anspruch 4, in denen A und B zusammen eine 3-4 gliedrige Kette bilden, deren Glieder durch Sauerstoff, Schwefel, eine Gruppe $-CH_2-$, $.CH=$, $-CH(C_1-C_4 \text{ Alkyl})-$, $-C(C_1-C_4 \text{ Alkyl})-$, $-C(C_1-C_4 \text{ Alkyl})_2-$ oder $-CO-$ gebildet werden, wobei nicht zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome benachbarte Ringglieder sind und worin Hal ein Halogenatom und n die Zahl 1 bedeutet.

9. Die Phenylpyrimidine der Formel Ia, Anspruch 4, worin A einen über Stickstoff gebundenen Pyrrolyl-, Pyrazolyl-, Piperazolyl-, Imidazolyl- oder Triazolylrest bedeutet, der unsubstituiert oder durch C_1-C_4 Alkyl oder Halogen substituiert ist, während B, Hal und n die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

10. Die 2-Heterocyclpyrimidine der Formel I, Anspruch 1, in denen Hal ein Halogenatom und Q einen ungesättigten oder teilweise gesättigten oder auch benzannelierten Heterocyclus bildet, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyan, eine Gruppe XR_3 , NR_3R_4 , COR_3 , $COOR_3CONR_3R_4$, $-NR_3R_4$, $SO_2NR_3R_4$ oder eine gegebenenfalls ihrerseits durch Halogen, Cyan oder eine Gruppe XR_3 , NR_3R_4 oder COR_3

substituierte C_1-C_6 Alkylgruppe, eine gegebenenfalls ihrerseits durch Halogen, Cyan oder eine Gruppe XR_1 oder COR_3 substituierte C_2-C_6 -Alkenylgruppe oder eine C_2-C_6 -Alkynylgruppe substituiert ist, und X Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe $-SO-$ oder $-SO_2-$ bedeutet, mit der Massgabe, dass, wenn Hal je Chlor ist, Q nicht einen unsubstituierten Pyridyl-, Furyl- oder Thienylrest und auch nicht den 2-Dimethylamino-4-pyrimidinylrest sein darf. (8. Juni 1982)

11. Die 2-Naphthylpyrimidine der Formel I, Anspruch 1, in denen Q einen unsubstituierten 1-Naphthyl- oder einen 1- oder 2-Naphthylrest, der substituiert ist durch Halogen, Nitro, Cyan oder eine Gruppe XR_3 , NR_3R_4 , $COOR_3$, $CONR_3R_4$, NR_3R_4 , COR_3 , SO_3H oder $SO_2NR_3R_4$ oder durch eine ihrerseits durch Halogen, Cyan oder eine Gruppe XR_3 , NR_3R_4 oder COR_3 substituierte C_1-C_6 -Alkylgruppe; oder durch einen gegebenenfalls ihrerseits durch Halogen, Cyan oder eine Gruppe XR_3 oder COR_3 , COR_3 , $CONR_3R_4$ substituierte C_2-C_6 -Alkenylgruppe oder durch eine C_2-C_6 -Alkynylgruppe substituiert ist, wobei Hal, R_3 , R_4 und X die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben. (9. Juni 1982)

12. Die 2-Heterocyclpyrimidine der Formel I, Anspruch 1, in denen Q einen Furyl- oder Thienylrest bedeutet, der wie im Anspruch 10 angegeben substituiert ist, während Hal ein Halogenatom bedeutet. (8. Juni 1982)

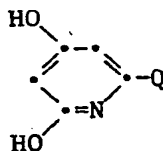
13. Die 2-Heterocyclpyrimidine der Formel I, Anspruch 1, in denen Q einen unsubstituierten Pyrrol- oder einen substituierten Pyridin- oder Pyrrolrest bedeutet, der wie im Anspruch 10 angegeben, substituiert ist (8. Juni 1982)

14. Ein Mittel gemäss Anspruch 1, welches als Wirkstoff 4,6-Dichlor-2-(2'-furyl)-pyrimidin enthält.

15. Ein Mittel gemäss Anspruch 1, welches als Wirkstoff 4,6-Dichlor-2-(2-thienyl)-pyrimidin enthält.

16. Ein Mittel gemäss Anspruch 1, welches als Wirkstoff 4,6-Dichlor-2-(3'-thienyl)-pyrimidin enthält.
17. 4,6-Dichlor-2-(1'-naphthyl)-pyrimidin gemäss Anspruch 4.
18. 4,6-Dichlor-2-(2'-methyl-5'-thienyl)-pyrimidin gemäss Anspruch 4.
19. 4,6-Dichlor-2-(1'-pyrrol)-pyrimidin gemäss Anspruch 4.
20. 4,6-Dichlor-2-(1-methyl-pyrrol-2'-yl)-pyrimidin gemäss Anspruch 4.
21. 4,6-Dichlor-2-(2'-pyridyl)-pyrimidin gemäss Anspruch 4.
22. 4,6-Dichlor-2-(3'-pyridyl)-pyrimidin gemäss Anspruch 4.
23. 4,6-Dichlor-2-(4-pyridyl)-pyrimidin gemäss Anspruch 4.
24. 4,6-Dichlor-2-(5'-brom-pyrid-4-yl)-pyrimidin gemäss Anspruch 4.
25. 4,6-Dichlor-2-(3'-pyridyl-N-oxid)-pyrimidin gemäss Anspruch 4.
26. 4,6-Dichlor-2-(2'-pyrimidinyl)-pyrimidin gemäss Anspruch 4.
27. Mittel gemäss Anspruch 1, welches als Wirkstoff 4,6-Dichlor-2-(4',6'-dimethylpyrimidin-2-yl)-pyrimidin enthält.
28. 2-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 4.
29. 2-(4-Benzylidenaminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 1.
30. 2-(4-Dihydroxyäthylaminophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 4.

31. 2-(4-Phenyläthynylphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 4.
32. 2-Biphenyl-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 4.
33. 2-(4-Diphenyläther)-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 1.
34. 2-[4-(1,1-Dimethylaminomethylidenimino)phenyl]-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 4.
35. 2-[3-(1,1-Dimethylaminomethylidenimino)phenyl]-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 4.
36. 2-(4-Pyrrolylphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 1.
37. 2-(3-Pyrrolylphenyl)-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 1.
38. Verfahren zur Herstellung der 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- und 2-Heterocyclylpyrimidine der Formel I, Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 4,6-Dihydroxy-2-naphthyl- oder 2-heterocyclyl-pyrimidin der Formel V



(V) ,

worin Q die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, in einem inerten organischen Lösungsmittel mit Halogen oder einem Halogen abgebenenden Mittel behandelt, das erhaltene 4,6-Dihalogen-2-phenyl-2-naphthyl- oder 2-heterocyclyl-pyrimidin der Formel I isoliert.

39. Verwendung der 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- und 2-Heterocyclyl-pyrimidine der Formel I gemäss Anspruch 1 zum Schützen von Kulturpflanzen gegen die schädigende Wirkung von Herbiziden.

40. Verwendung der 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- und 2-Heterocyclyl-pyrimidine der Formel I gemäss Anspruch 1, zum Schützen von Getreide, Reis-, Mais-, Sorghum- und Soja-Kulturen vor der Schädigung durch herbizid wirksame Stoffe.

41. Verfahren zum Schützen von Kulturpflanzen vor Schäden, die bei der Applikation von Herbiziden auftreten, dadurch gekennzeichnet, dass man
a) die Anbaufläche für die Pflanze vor oder während der Applikation des Herbizids oder
b) den Samen oder die Stecklinge der Pflanzen oder die Pflanze selbst mit einer wirksamen Menge eines 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclyl-pyrimidins der Formel I gemäss Anspruch 1 behandelt.

42. Verfahren gemäss den Ansprüchen 39-31 zum Schützen von Reis vor der Schädigung durch Chloracetanilid-Herbizide.

43. Saatgut von Kulturpflanzen, welches mit einer wirksamen Menge eines 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- oder 2-Heterocyclyl-pyrimidins der Formel I, Anspruch 1, behandelt wird.

FO 7.5/NU/gs*